



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 12 163 A 1**

⑧ Int. Cl. 7:
C 07 C 7/163
C 07 C 11/02
C 07 C 1/04
C 07 C 29/149

③ Aktenzeichen: 100 12 163.2
② Anmeldetag: 13. 3. 2000
④ Offenlegungstag: 20. 9. 2001

DE 100 12 163 A 1

⑦① Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:
Becker, Hans, Dr., 81479 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zum Entfernen von organischen Säuren aus Flüssigfraktionen der Fischer-Tropsch-Synthese
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von organischen Säuren aus Monoolefin-haltigen Flüssigfraktionen der Fischer-Tropsch-Synthese. Erfindungsgemäß wird die Flüssigfraktion einer für die Carbonylgruppen der Säuren selektiven katalytischen Hydrierung unterzogen, wobei die organischen Säuren mit Wasserstoff im Überschuß zu Alkoholen umgesetzt werden und ein nahezu säurefreies die Monoolefine und die Alkohole enthaltendes Rohprodukt gewonnen wird.

DE 100 12 163 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von organischen Säuren aus Monoolefin-haltigen Flüssigfraktionen der Fischer-Tropsch-Synthese.

Die Monoolefin-haltigen Flüssigfraktionen aus der Fischer-Tropsch-Synthese enthalten stets neben den erwünschten Kohlenwasserstoffen auch noch eine große Anzahl an sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Carbonsäuren (organische Säuren), Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ether und Ester. Bei jeder Abtrennung von besonders wertvollen Komponenten und auch bei jedem sonstigen Veredlungsschritt stören die Carbonsäuren wegen ihrer Korrosivität in ganz besonderer Weise. Man entfernt sie daher zumeist vorweg durch Neutralisation, wobei als Neutralisationsmittel entweder Laugen, zumeist Natronlauge wegen ihres vergleichsweise niedrigen Preises und ihrer guten Verfügbarkeit, oder auch wie in der Offenlegungsschrift DE 197 34 253 A1 vorgeschlagen wegen ihrer einfachen Regenerierbarkeit Carbonate verwendet werden. Die bei der Neutralisation entstehenden organischen Salze sind praktisch wertlos. Sie werden aus den Kohlenwasserstoffen ausgewaschen und stellen entweder eine erhebliche Belastung der Abwasseranlage dar oder es muß aus ihnen in einer aufwendigen thermischen Regenerierung das ursprüngliche Neutralisationsmittel zurückgewonnen werden.

In der zur Veröffentlichung vorgesehenen deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 11 910,4 ist ein Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe die Carbonsäuren zusammen mit anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen durch eine Azeotropdestillation von den wertvollen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden. Dieses Verfahren vernichtet zwar die Nachteile der Neutralisation, ist aber immer noch sehr aufwendig und vor allem energieintensiv.

Bei den bekannten Verfahren werden die Carbonsäuren entweder durch Neutralisation zu wertlosen Produkten umgesetzt, die noch dazu eine teure Nachbehandlung, beispielsweise eine Abwasseraufbereitung oder eine thermische Regenerierung, erfordern oder sie werden durch eine Azeotropdestillation abgetrennt und müssen dann in nachfolgenden Verfahrensschritten weiterbehandelt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein einfacheres Verfahren zur Entfernung der Carbonsäuren aus Monoolefin-haltigen Flüssigfraktionen der Fischer-Tropsch-Synthese vorzuschlagen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst von einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

Kennzeichnend an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß die Flüssigfraktion einer für die Carbonylgruppen der Säuren selektiven katalytischen Hydrierung unterzogen wird, wobei die organischen Säuren mit Wasserstoff im Überschuß zu Alkoholen umgesetzt werden und ein nahezu säurefreies Monoolefin und die Alkohole enthaltendes Rohprodukt gewonnen wird. Die organischen Säuren werden also nicht wie bei den Verfahren nach dem Stand der Technik erst aus der Flüssigfraktion abgetrennt und dann neutralisiert oder anderweitig verwertet, sondern in der die Monoolefine enthaltenden Flüssigfraktion selbst zu Alkoholen umgesetzt. Ein Verfahrensschritt zur Abtrennung der organischen Säuren entfällt, mit dem Vorteil, daß bei einer statt dessen stromab erfolgenden Abtrennung der erzeugten Alkohole, wie auch bei anderen Veredlungs- und Regenerierschritten, eine korrosive Säureeinwirkung auf Anlagenkomponenten unterbleibt. Durch die selektive Hydrierung der Carbonylgruppe werden die Carbonsäuren außerdem nicht wie bei der Neutralisation völlig entwertet, sondern sie werden im Gegenteil aufgewertet. Gleichzeitig werden auch andere sehr reaktive Komponenten mit einer Carbonyl-

gruppe wie z. B. Aldehyde aus dem Einsatzstrom entfernt, wodurch die weitere Verarbeitung erleichtert wird. Die Entfernung der Aldehyde reduziert darüber hinaus die Bildung von Polymerisationsprodukten (sog. gums).

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das nahezu säurefreie Rohprodukt einer weiteren katalytischen Hydrierung unterzogen werden, wobei Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr als zwei $C=C$ -Doppelbindungen und/oder mit einer oder mehreren $C\equiv C$ -Dreifachbindungen mit Wasserstoff im Überschuß selektiv zu Molekülen mit nur einer $C=C$ -Doppelbindung umgesetzt werden, und es kann ein Monoolefin-Rohprodukt gewonnen werden.

Diene, Triene, Acetylene und andere Komponenten mit solchen Kohlenstoff-Mehrfachbindungen können in Flüssigfraktionen aus der Fischer-Tropsch-Synthese in einer Größenordnung von einigen Prozent enthalten sein. Diese Komponenten dürfen aber in den olefinischen Endprodukten nur noch in Konzentrationen von wenigen mol-prozent vorkommen. Wenn ihr Siedepunkt sehr nahe an dem der gewünschten Olefine liegt, lassen sie sich von diesen nur sehr schwer abtrennen, da sie sich auch in anderen Eigenschaften, wie z. B. der Polarität nur wenig unterscheiden. Die Moleküle dieser Komponenten lassen sich jedoch unter Einsatz entsprechender Katalysatoren selektiv hydrieren, was mit großen Vorteilen verbunden ist, wenn die selektive Hydrierung der Carbonylgruppe durch einen weiteren selektiven Hydrierschritt ergänzt wird, durch den Diene und andere Moleküle mit einer Kohlenstoff-Dreifachbindung oder mit mehreren Kohlenstoff-Doppelbindungen zu Molekülen mit nur einer Kohlenstoff-Doppelbindung, wie sie die zu gewinnenden Olefine führen, umgesetzt werden. Es handelt sich hierbei um einen sehr einfachen Verfahrensschritt, der zudem die Olefinausbeute erhöht.

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne die Hydrierung von Molekülen mit unerwünschten Mehrfachdoppelbindungen und Dreifachbindungen der Kohlenstoffatome kann bei der Umsetzung der organischen Säuren nicht verbrauchter Wasserstoff aus dem nahezu säurefreien Rohprodukt destillativ abgetrennt und ein Wasserstoff-freies Olefin-Rohprodukt gewonnen werden und der abgetrennte nicht verbrauchte Wasserstoff mindestens teilweise in die für die Carbonylgruppe selektive Hydrierung zurückgeführt werden. Dies hat den Vorteil, daß nur ungefähr so viel Wasserstoff, wie bei der Hydrierung der organischen Säuren verbraucht wird, zum Einstellen des Wasserstoffüberschusses für diesen Verfahrensschritt neu eingesetzt zu werden braucht.

Falls zusätzlich zur Säurehydrierung auch die unerwünschten Kohlenstoffbindungen hydriert werden, kann bei der Gewinnung des Monoolefin-Rohprodukts nicht verbrauchter Wasserstoff aus dem Monoolefin-Rohprodukt destillativ abgetrennt und ein Wasserstoff-freies Monoolefin-Rohprodukt gewonnen werden und der nicht verbrauchte Wasserstoff mindestens teilweise in die für die Carbonylgruppe selektive Hydrierung und/oder in die für die Umsetzung der Doppel- und Dreifachbindungen selektive Hydrierung zurückgeführt werden.

Dies hat den Vorteil, daß nur so viel Wasserstoff neu eingesetzt werden muß, wie bei beiden Hydrierungen verbraucht und nicht zurückgeführt wird.

Der zurückgeführte Wasserstoff entsprechend dem Wasserstoffverbrauch beim Hydrieren ergänzt oder der frisch eingesetzte Wasserstoff wird den Hydrierschritten direkt zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von organischen Säuren aus Monoolefin-haltigen Flüssigfraktionen der Fischer-Tropsch-Synthese, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigfraktion einer für die Carbonylgruppen der Säuren selektiven katalytischen Hydrierung unterzogen wird, wobei die organischen Säuren mit Wasserstoff im Überschuß zu Alkoholen umgesetzt werden und ein nahezu säurefreies, die Monoolefine und die Alkohole enthaltendes Rohprodukt gewonnen wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nahezu säurefreie Rohprodukt einer weiteren katalytischen Hydrierung unterzogen wird, wobei Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr als zwei C=C-Doppelbindungen und/oder mit einer oder mehreren C≡C-Dreifachbindungen mit Wasserstoff im Überschuß selektiv zu Molekülen mit nur einer C=C-Doppelbindung umgesetzt werden und ein Monoolefin-Rohprodukt gewonnen wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der organischen Säuren nicht verbrauchter Wasserstoff aus dem nahezu säurefreien Rohprodukt destillativ abgetrennt und ein Wasserstoff-freies Olefin-Rohprodukt gewonnen wird und der abgetrennte nicht verbrauchte Wasserstoff mindestens teilweise in die für die Carbonylgruppe selektive Hydrierung zurückgeführt wird. 25
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Gewinnung des Monoolefin-Rohprodukts nicht verbrauchter Wasserstoff aus dem Monoolefin-Rohprodukt destillativ abgetrennt und ein Wasserstoff-freies Monoolefin-Rohprodukt gewonnen wird und der nicht verbrauchte Wasserstoff mindestens teilweise in die für die Carbonylgruppe selektive Hydrierung und/oder in die für die Umsetzung der Doppel- und Dreifachbindungen selektive Hydrierung zurückgeführt wird. 35
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der zurückgeführte Wasserstoff entsprechend dem Wasserstoffverbrauch beim Hydrieren durch frisch eingesetzten Wasserstoff ergänzt wird. 40

45

50

55

60

65

- Leerseite -